

【書類名】 付訂願  
【整理番号】 WP04730  
【提出日】 平成16年 4月30日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 C04B 41/80  
B01D 46/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内  
【氏名】 榊川 直  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内  
【氏名】 市川 周一  
【特許出願人】  
【識別番号】 000004064  
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100088616  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 渡邊 一平  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 009689  
【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9001231

BEST AVAILABLE COPY

【請求項 1】

外壁と、外壁の内側に配置された隔壁と、隔壁により仕切られ軸方向に貫通する複数のセルとを有する複数のハニカムセグメント；

前記複数のハニカムセグメント間に配設され、前記ハニカムセグメントを接合して一体化する接合層；及び

前記接合層とハニカムセグメントとの間に配設された中間層；を備えるハニカム構造体であって、

前記中間層において、直径  $0.5\ \mu\text{m}$  以上の細孔が中間層の全体積に対して 25 体積% 以下であるハニカム構造体。

【請求項 2】

前記中間層が無機酸化物を 20 質量% 以上含有する請求項 1 に記載のハニカム構造体。

【請求項 3】

前記中間層がガラス相を含む請求項 1 又は 2 に記載のハニカム構造体。

【請求項 4】

前記ガラス相の化学成分が、アルミナ、シリカ、ナトリウム、カリウムのいずれか 1 種以上を含む請求項 3 に記載のハニカム構造体。

【請求項 5】

所定のセルが目封止された請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 6】

触媒を担持した請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 7】

外壁と、外壁の内側に配置された隔壁と、隔壁により仕切られ軸方向に貫通する複数のセルとを有する複数のハニカムセグメントを接合材により接合して一体化するハニカム構造体の製造方法であって、

ハニカムセグメントの外壁に中間層材を配設する工程と、ハニカムセグメント間に接合材を配設してハニカムセグメントを一体化する工程と、一体化されたハニカムセグメントを  $200 \sim 1200^\circ\text{C}$  の温度で熱処理する工程とを含むハニカム構造体の製造方法。

【請求項 8】

直径  $0.5\ \mu\text{m}$  以上の細孔が中間層の全体積に対して 25 体積% 以下である中間層を形成する請求項 7 に記載のハニカム構造体の製造方法。

【発明の名称】 ハニカム構造体及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、複数のハニカムセグメントを接合一体化したハニカム構造体及びその製造方法に関する。特に、排ガス等処理する触媒担体やフィルタなどに好適に用いることができるハニカム構造体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

内燃機関、ボイラー、化学反応機器及び燃料電池用改質器等の触媒作用を利用する触媒用担体又は排ガス中の微粒子、特にディーゼル微粒子の捕集フィルタ等にハニカム構造体が用いられている。

【0003】

このような目的で使用されるハニカム構造体は、排気ガスの急激な温度変化や局所的な発熱によってハニカム構造内の温度分布が不均一となり、構造体にクラックを生ずる等の問題があった。特にディーゼルエンジンの排気ガス中の粒子状物質を捕集するフィルタ（以下DPFという）として用いられる場合には、たまったスート等のカーボン粒子を燃焼させて除去してフィルタを再生することが必要であり、この際に局所的な高温化が避けられないため、大きな熱応力が発生しやすく、クラックが発生しやすかった。

【0004】

このため、ハニカム構造体を複数の分割したセグメントを接合材により接合する方法が提案された。しかしながら、このようなハニカム構造体は、ハニカムセグメントと接合層間の接着力がいまだに十分ではなく、両者の界面から剥離が生じたりヒビが入るなどの接着欠陥となる場合があった。このような問題を解決するために、ハニカムセグメントと接合層との間に下地層や中間層を設け、接着力の向上や、界面での応力の緩和を図ることが提案されている（例えば、特許文献1及び2参照）。

【特許文献1】 特開2001-353976号公報

【特許文献2】 特開2001-372907号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、複数のハニカムセグメントを接合一体化したハニカム構造体において、更に耐久性が向上したハニカム構造体を提供することを特徴とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題に対応すべく検討した結果、以下の知見が得られた。即ち、ハニカム構造体を触媒担体やDPF等に用いる場合、一般に触媒スラリーを用いて触媒を隔壁に担持させる。その際、図5に示すように、触媒スラリーが外壁7の内面71から外面72に向かって外壁7内を浸透してゆき、更にスラリーの媒液のみが接合層8内へ浸透し、外壁7と接合層8との界面で触媒が濃縮され、場合によっては触媒層10を形成してしまうことを見出した。そして、この触媒層10の熱膨張が大きいいため熱応力が集中しやすくヒートショックによるクラックが発生しやすくなることを見出した。更に、この触媒層10は被処理流体と接触しないため、触媒としての効果を発揮できないため、この現象は触媒の使用量を増加させコストの上昇を招いていたことを見出した。

【0007】

そして、外壁と接合層との間に媒液の浸透を抑制する中間層を設けることにより、触媒の濃縮を抑制してクラックの発生を抑制し、更にコストを低減し得ることを見出した。本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、以下のハニカム構造体及びその製造方法を提供するものである。

【0008】

【１】 外壁と、外壁の内側に配置された隔壁と、隔壁により仕切られ軸方向に貫通する複数のセルとを有する複数のハニカムセグメント；

前記複数のハニカムセグメント間に配設され、前記ハニカムセグメントを接合して一体化する接合層；及び

前記接合層とハニカムセグメントとの間に配設された中間層；を備えるハニカム構造体であって、

前記中間層において、直径 $0.5\mu\text{m}$ 以上の細孔が中間層の全体積に対して $25$ 体積％以下であるハニカム構造体。

【０００９】

【２】 前記中間層が無機酸化物を $20$ 質量％以上含有する【１】に記載のハニカム構造体。

【００１０】

【３】 前記中間層がガラス相を含む【１】又は【２】に記載のハニカム構造体。

【００１１】

【４】 前記ガラス相の化学成分が、アルミナ、シリカ、ナトリウム、カリウムのいずれか１種以上を含む【３】に記載のハニカム構造体。

【００１２】

【５】 所定のセルが目封止された【１】～【４】のいずれかに記載のハニカム構造体。

【００１３】

【６】 触媒を担持した【１】～【５】のいずれかに記載のハニカム構造体。

【００１４】

【７】 外壁と、外壁の内側に配置された隔壁と、隔壁により仕切られ軸方向に貫通する複数のセルとを有する複数のハニカムセグメントを接合材により接合して一体化するハニカム構造体の製造方法であって、

ハニカムセグメントの外壁に中間層材を配設する工程と、ハニカムセグメント間に接合材を配設してハニカムセグメントを一体化する工程と、一体化されたハニカムセグメントを $200\sim1200^{\circ}\text{C}$ の温度で熱処理する工程とを含むハニカム構造体の製造方法。

【００１５】

【８】 直径 $0.5\mu\text{m}$ 以上の細孔が中間層の全体積に対して $25$ 体積％以下である中間層を形成する【７】に記載のハニカム構造体の製造方法。

【発明の効果】

【００１６】

大きな気孔径の気孔が少ない中間層を設けることにより、ハニカム構造体に触媒を担持させた際の、外壁と接合層との界面における触媒の濃縮を抑制し、ハニカム構造体の耐久性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１７】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。なお、以下において断面とは、特に断りのない限りセルの長手方向（軸方向）に対する垂直の断面を意味する。

【００１８】

図１（ａ）及び（ｂ）は本発明のハニカム構造体の一実施形態を示す図であり、図１（ａ）は模式的な斜視図、図１（ｂ）は模式的な平面図である。図２は、本発明に係るハニカムセグメントの一実施形態を示す模式的な斜視図である。図３は図１（ｂ）におけるⅠⅠ部の模式的な拡大図である。

【００１９】

図１（ａ）、図１（ｂ）、図２及び図３に示すハニカム構造体は、外壁７と、外壁７の内側に配置された隔壁２と、隔壁２により仕切られ、軸方向に貫通する複数のセル３とを

、複数の複数のハニカムセグメント12、及びこの複数のハニカムセグメント12間に配設され、前記ハニカムセグメントを接合して一体化する接合層8を備え、更に接合層8とハニカムセグメントとの間に配設された中間層9を備える。そして、複数のハニカムセグメント12が接合層8及び中間層9を介して接合一体化されている。

#### 【0020】

更に中間層9における直径0.5  $\mu\text{m}$ 以上の細孔が、中間層の全体積に対して25体積%以下、好ましくは10体積%以下、更に好ましくは5体積%以下である。中間層9に含まれる大きなサイズの細孔を少なくすることにより、中間層9がバリア層の働きをし、触媒を担持させた際の触媒媒液の、外壁7から接合層8への浸透を抑制し、外壁7と接合層8との界面における触媒の濃縮を抑制し、クラックの発生を抑制することができ、更に触媒使用量を低減してコストを低減することができる。なお、本発明における細孔径及び細孔の体積は水銀ポロシメーターにより測定した値に基づくものである。

#### 【0021】

中間層9の気孔率に特に制限はないが、気孔率が大きすぎるとバリア層としての効果が小さくなりすぎる。中間層9の気孔率は40%以下であることが好ましく、30%以下であることが更に好ましく、20%以下であることが特に好ましい。また、中間層9の気孔率はその両側に配置される外壁7及び接合層8のいずれの気孔率よりも小さいことが好ましい。

#### 【0022】

中間層9は外壁7と直接接するように配設されていることが、バリア層としての効果をより効率的に発揮できる点で好ましい。中間層9は、外壁7の外面の総てに配設される必要はないが、接合面となる外壁7の外面の総てに配設されることが好ましい。外壁7の中に中間層9が一部侵入するように配設されることも、強度付与のためには好ましい。

#### 【0023】

中間層9の厚みに特に制限はないが、薄すぎるとバリア層としての効果が低下してしまう。中間層9の厚みは、5  $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、10  $\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、30  $\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。また、フィルタ面積の観点から、中間層9の最大の厚さは、外壁7の厚さ以下とすることが好ましい。

#### 【0024】

中間層9の熱膨張係数に特に制限はないが、熱膨張係数が外壁7及び接合層8と離れすぎると、各々との界面で大きな熱応力が発生しやすくなり好ましくない。外周壁7と中間層9との20~800℃における熱膨張係数の差は $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが更に好ましい。接合層8と中間層9の熱膨張係数の差は $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが更に好ましい。

#### 【0025】

中間層9の材料及び組成に特に制限はなく、大きなサイズの気孔を少なくできるような材料及び組成を選択すればよい。この観点から中間層9は、ガラス相を含むことが好ましい。好ましいガラス相としては、珪酸カリウム、珪酸ナトリウム、ホウ珪酸ガラス、フリット、各種ゾル及び各種ゲル等から形成されるガラス相が挙げられ、これらの中の1種以上から形成されるガラス相であることが好ましい。この中でも珪酸カリウム及び珪酸ナトリウムの1種以上から形成されるガラス相がコスト及び取り扱いやすさの観点から好ましい。また、ガラス相の化学成分としては、アルミナ、シリカ、ナトリウム及びカリウムの中から選ばれた1種以上を含むことが好ましい。また、中間層の10質量%以上がガラス相であることが好ましい。なお、本発明の「ガラス相」とは、X線回折分析において、ハローとして確認できるものを意味する。

#### 【0026】

また、中間層9の熱膨張係数を好適な範囲に調整するために、中間層9に無機の骨材を含有させることも好適に行われる。好ましい骨材としては、炭化珪素、アルミナ、金属珪素、コージェライト、ムライト、窒化珪素、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウ

ムアノネート、アノール等が挙げられ、これ等の1種以上を含有することが好ましい。骨材の含有量は、0.1～80質量%であることが好ましく、0.1～50質量%であることが更に好ましく、0.1～30質量%であることが特に好ましい。

#### 【0027】

また、中間層9は接合層8との良好な接着力を有することが好ましく、この観点から中間層9が無機酸化物を含有することが好ましい。無機酸化物は、20質量%以上含有することが好ましく、50質量%以上含有することが更に好ましく、70質量%以上含有することが特に好ましい。好ましい無機酸化物としてはシリカ、アルミナ、チタニア、ムライト等が挙げられ、これらの中の1種以上を含むことが好ましい。なお、無機酸化物がガラス相となってもよく、骨材となってもよい。あるいは、ガラス相及び骨材とは別に中間層9が結晶相として無機酸化物を含んでもよい。

#### 【0028】

接合層8は、熱膨張が大きすぎると熱衝撃などでクラックを生じやすいために、熱膨張係数が比較的低いものが好ましい。接合層の20～800℃の範囲における熱膨張係数は、 $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、 $1.5 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲が更に好ましく、 $2.0 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲が特に好ましい。

#### 【0029】

接合層8の厚みに特に制限はないが、厚すぎるとハニカム構造体内を被処理流体が通過する際の圧力損失が増大するとともに、DPFとして使用する際には、スート（スス）の再生時にハニカム構造体内の温度が不均一になり、再生効率の低下及び大きな熱応力によるクラックが発生しやすいため好ましくない。一方、接合層8の厚みが薄すぎるとハニカム構造体の実使用時に、基材であるハニカムセグメントの熱応力を接合層に逃がす効果が低下するため、基材にクラックが発生する場合がある。接合層8の厚みは、0.1～3.0mmの範囲であることが好ましく、0.5～2.0mmの範囲であることが更に好ましい。

#### 【0030】

接合層8は、無機物を主成分とすることが好ましく、シリカゾル又はアルミナゾル等のコロイダルゾルの1種又は2種以上、炭化珪素、窒化珪素、コージェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組合せよりなる群から選ばれるセラミックス、Fe—Cr—Al系金属、ニッケル系金属又は金属SiとSiC等の無機粉体の1種又は2種以上、セラミックファイバーなどの無機繊維の1種又は2種以上、及び無機バインダー等を含む原料から乾燥、加熱、焼成等により形成されることが好ましい。

#### 【0031】

コロイダルゾルは、接着力を付与するために好適であり、無機粉体は、ハニカムセグメントの外壁との親和性を向上させるために好適であり、ハニカムセグメントの主成分と熱膨張の値が近い無機粉体が好ましい。また、無機繊維は、接合層に靱性を好適に付与する補強材として好適である。

#### 【0032】

ハニカムセグメント12の主成分は、酸化物又は非酸化物の各種セラミックスなどが考えられるが、強度、耐熱性等の観点から、コージェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素、炭化珪素—コージェライト系複合材料、珪素—炭化珪素系複合材料、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム、Fe—Cr—Al系金属及びこれらの組合せよりなる群から選ばれる少なくとも1種の材料からなることが好ましく、熱伝導率及び耐熱性の点で、炭化珪素又は珪素—炭化珪素複合材料が適しており、低熱膨張の点でコージェライトが適している。ここで、「主成分」とは、ハニカムセグメントの50質量%以上、好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上を構成することを意味する。

#### 【0033】

また、ハニカムセグメント12が金属珪素（Si）と炭化珪素（SiC）の複合材料を

。エ成ガとる場合、ハニカムセグメントの厚さ（ $S_i$ ）が規定される場合、含有量が少なすぎると $S_i$ 添加の効果が得られにくくなり、50質量%を超えると $S_iC$ の特徴である耐熱性、高熱伝導性の効果が得られにくくなる。従って $S_i$ 含有量は、5～50質量%であることが好ましく、10～40質量%であることが更に好ましい。

#### 【0034】

ハニカムセグメント12の隔壁2及び外壁7は、フィルタ及び／又は触媒担体の役割を果たす多孔質体であることが好ましい。また、上述のような触媒の界面での濃縮によるクラック発生の問題は、気孔率の大きなハニカム構造体において多く見られる傾向がある。従って、気孔率の大きなハニカム構造体において本発明の効果が特に顕著になる。このことより、高気孔率のハニカム構造体に本発明を適用することが特に好ましい。但し、気孔率が高すぎるとハニカム構造体としての強度が低下しすぎて好ましくない。従って、隔壁2及び外壁7の気孔率が40～75%、更には50～70%のハニカム構造体に本発明を適用することが好ましい。

#### 【0035】

隔壁2及び外壁7の厚さに特に制限はないが、隔壁2又は外壁7が厚すぎるとハニカム構造体内を被処理流体が通過する際の圧力損失が大きくなりすぎ、隔壁又は外壁が薄すぎると強度が不足し各々好ましくない。隔壁の厚さは、好ましくは30～2000 $\mu m$ 、更に好ましくは40～1000 $\mu m$ 、最も好ましくは50～500 $\mu m$ の範囲であり、外壁の厚さは、好ましくは45～3000 $\mu m$ 、更に好ましくは60～1500 $\mu m$ 、最も好ましくは75～750 $\mu m$ の範囲である。

#### 【0036】

ハニカムセグメント12のセル密度（単位断面積当たりのセルの数）に特に制限はないが、セル密度が小さすぎるとハニカム構造体の強度及び有効GSA（幾何学的表面積）が不足し、セル密度が大きすぎると被処理流体が流れる場合の圧力損失が大きくなる。セル密度は、好ましくは、6～2000セル／平方インチ（0.9～311セル／ $cm^2$ ）、更に好ましくは50～1000セル／平方インチ（7.8～155セル／ $cm^2$ ）、最も好ましくは100～400セル／平方インチ（15.5～62.0セル／ $cm^2$ ）の範囲である。また、セルの断面形状（セル形状）に特に制限はないが、製作上の観点から、三角形、四角形、六角形及びコルゲート形状のうちのいずれかであることが好ましい。

#### 【0037】

ハニカムセグメント12の大きさに制限はないが、各セグメントが大きすぎると、熱応力による破損の問題が生じ、小さすぎると各セグメントの製造や接合による一体化が煩雑となり好ましくない。好ましいハニカムセグメントの大きさは、断面積が900～10000 $mm^2$ 、更に好ましくは更に好ましくは900～5000 $mm^2$ 、最も好ましくは900～3600 $mm^2$ であり、ハニカム構造体の70容量%以上が、この大きさのハニカムセグメントから構成されていることが好ましい。ハニカムセグメントの形状に特に制限はないが、例えば図2に示すように断面形状が四角形状、すなわちハニカムセグメントが四角柱状であるものを基本形状とし、図1（a）、（b）に示すように一体化した場合のハニカム構造体の形状に合わせて外周側のハニカムセグメントの形状を適宜選択することができる。

#### 【0038】

ハニカム構造体1の断面形状は特に制限はなく、例えば図1（b）に示すような円形状の他、楕円形状、レーストラック形状、長円形状、三角、略三角、四角、略四角形状などの多角形状や異形状とすることができる。

#### 【0039】

ハニカム構造体1は、特にDPFとして用いる場合には、図4（a）及び（b）に示すように、所定のセル3aの開口部が一の端面46において目封止され、別の所定のセル3bの開口部が他の端面48において目封止されていることが好ましい。特に、図4（a）及び（b）に示すように、端面46及び48が市松模様状を呈するようにセル3が交互に目封止されていることが好ましい。この様に目封止することにより、例えば一の端面46

、かつ流した微処理流体は隔壁2を越えて、他の隔壁をかつ流し、微処理流体が隔壁2を通る際に隔壁2がフィルタの役目をはたし、目的物を除去することができる。

#### 【0040】

目封止に用いる材料としては、上述のハニカムセグメントに好適に用いることができるセラミックス又は金属として挙げたものの中から選択された1種又は2種以上の材料を好適に用いることができる。

#### 【0041】

ハニカム構造体1を、触媒担体として内燃機関等の熱機関若しくはボイラー等の燃焼装置の排気ガスの浄化、又は液体燃料若しくは気体燃料の改質に用いようとする場合、あるいはDPFとして用いフィルタ内のカーボン粒子の燃焼除去を促進させる場合、ハニカム構造体1に触媒、例えば触媒能を有する金属を担持させることが好ましい。好ましい触媒としては、Pt、Pd、Rh等が挙げられ、これらのうちの少なくとも1種をハニカム構造体に担持させることが好ましい。また、ハニカム構造体1にセリウム(Ce)やジルコニウム(Zr)の酸化物に代表される助触媒を担持させることも好ましい。

#### 【0042】

ハニカム構造体の製造方法の一実施形態について説明する。この実施形態において、まず、ハニカムセグメント12を用意する。ハニカムセグメント12は、例えば次のような工程で作成することができる。

#### 【0043】

例えば炭化珪素、窒化珪素、コージェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組合せよりなる群から選ばれる少なくとも1種のセラミックス、Fe-Cr-Al系金属、ニッケル系金属又は金属SiとSiC等の粒子状物質に、メチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース等のバインダー、界面活性剤及び水等を添加して混合・混練して坯土を作製する。

#### 【0044】

この坯土を、例えば押出成形し、隔壁により仕切られた軸方向に貫通する複数のセルを有する形状のハニカム成形体を成形する。これを、例えばマイクロ波及び熱風などで乾燥した後、焼成することにより、図2に示すようなハニカムセグメント12を作成することができる。ここで作成するハニカムセグメント12は、上述の第1の発明において説明した好ましい形状とすることができる。

#### 【0045】

次に、ハニカムセグメント12の外壁7に中間層材を配設する。中間層材は、中間層を形成する成分と媒液等のその他の成分を含有することが好ましく、スラリー状であることが特に好ましい。また、中間層材は、ガラス相を形成する成分を含有することが好ましい。ガラス相を形成する成分を含有することにより、形成される中間層の気孔径を小さくし、気孔率を小さくすることが容易にできる。ガラス相を生成する好ましい成分としては、アルミナ、シリカ、ナトリウム、カリウムのいずれか1種以上を含有することが好ましい。また、ガラス相を生成する際に使用する材料としては、珪酸カリウム、珪酸ナトリウム、ホウ珪酸ガラス、フリット、各種ゾル及び各種ゲル等が挙げられ、これらの中の1種以上を含有することが好ましい。この中でも珪酸カリウム及び珪酸ナトリウムの1種以上を含有することが好ましい。ガラス相を形成する成分は、中間層を形成する成分の10質量%以上であることが好ましい。

#### 【0046】

また、中間層材が、骨材となる無機粒子を含有することも好ましい。好ましい無機粒子としては、炭化珪素、アルミナ、金属珪素、コージェライト、ムライト、窒化珪素、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア等が挙げられ、これらの1種以上を含有することが好ましい。無機粒子の含有量は、中間層を形成する成分の0.1～80質量%であることが好ましく、0.1～50質量%であることが更に好ましく、0.1～30質量%であることが特に好ましい。



また、中間層材が、シリコーン樹脂やカルボキシル基やアミノ基を含む有機塩を有する有機錯体等を含むことも、中間層の気孔径を小さくし、気孔率を小さくすることが容易にできるため好ましい。これらの有機物は液相の状態で作原料として使用することにより、中間層を緻密な構造にすることが可能である。

## 【 0 0 4 8 】

また、中間層材が無機酸化物を含むことが好ましい。無機酸化物は、中間層を形成する成分の20質量%以上含有することが好ましく、50質量%以上含有することが更に好ましく、70質量%以上含有することが特に好ましい。好ましい無機酸化物としてはシリカ、アルミナ、チタニア、ムライト等が挙げられ、これらの中の1種以上を含むことが好ましい。なお、無機酸化物はガラス相を形成する成分でもよく、骨材となる無機粒子でもよい。あるいは、これらとは別に中間層材が無機酸化物を含んでもよい。

## 【 0 0 4 9 】

中間層材を配設する方法に特に制限はなく、例えば、スプレー法、ハケ、ローラー等による塗布、ディッピング法等により配設することができる。

## 【 0 0 5 0 】

次に、ハニカムセグメント間に接合材を配設してハニカムセグメントを一体化する。接合材の成分に制限はないが、好ましくはシリカゾル又はアルミナゾル等のコロイダルゾルの1種又は2種以上、炭化珪素、窒化珪素、コージェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、燐酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組合せよりなる群から選ばれるセラミックス、Fe-Cr-Al系金属、ニッケル系金属又は金属SiとSiC等の無機粉体の1種又は2種以上、シリカ、ムライト、アルミナ、シリカーアルミナ等のセラミックファイバー等の無機繊維の1種又は2種以上、無機バインダー等を含むことが好ましい。接合材は更に、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロポキシルメチルセルロース等の有機バインダー等を含んでもよい。接合材の配設も中間層材と同様の方法で行うことができる。接合材もスラリー状であることが好ましい。

## 【 0 0 5 1 】

接合材は、中間層材を施与した後、その上に施与することが好ましい。また、中間層材を側壁7の一方のみに施与する場合は、他方の側壁7に直接施与してもよく、この場合は中間層材と接合材の施与の順番は問わない。

## 【 0 0 5 2 】

次に、各ハニカムセグメントを接合一体化する。その後、一体化されたハニカムセグメントを200～1200℃の温度で熱処理する。この熱処理により、無機酸化物の結合組織が中間層中に形成され、中間層の気孔径を小さくし、気孔率を小さくしたり、中間層に強度を付与することが出来る。熱処理温度は、500～1000℃であることが更に好ましく、600～800℃であることが特に好ましい。熱処理時間は10～180分であることが好ましく20～120分であることが更に好ましい。

## 【 0 0 5 3 】

また、ハニカム構造体をフィルタ、特にDPF等に用いる場合には、セル3の開口部を封止材により交互に目封止することが好ましく、更に端面を交互に市松模様状になるように目封止することが好ましい。封止材による目封止は、目封止をしないセルをマスキングし、原料をスラリー状として、ハニカムセグメントの開口端面に施与し、乾燥後焼成することにより行うことができる。この場合は、上述のハニカムセグメントの製造工程の間、即ちハニカムセグメントの成形後、焼成前に目封止すると焼成工程が1回で済むため好ましいが、焼成後に目封止してもよく、成形後であればどこで行ってもよい。用いる目封止材の材料は、前述のハニカムセグメントの好ましい原料として挙げた群の中から好適に選ぶことができるが、ハニカムセグメントに用いる原料と同じ原料を用いることが好ましい。

## 【 0 0 5 4 】

また、ハニカム構造体に触媒を担持させる場合には、当発明が通市11ノズル知の力なく担持させることができ、例えば触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥、焼成することにより触媒を担持させることができる。

#### 【実施例】

##### 【0055】

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

##### 【0056】

(ハニカムセグメントの作製)

原料として、SiC粉末及び金属Si粉末を80:20の質量割合で混合し、これに造孔材として澱粉、発泡樹脂を加え、更にメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシメチルセルロース、界面活性剤及び水を添加して、坯土を作製した。この坯土を押出成形し、マイクロ波及び熱風で乾燥して隔壁の厚さが $310\mu\text{m}$ 、セル密度が約 $46.5\text{セル}/\text{cm}^2$ ( $300\text{セル}/\text{平方インチ}$ )、断面が一辺 $35\text{mm}$ の正方形、長さが $152\text{mm}$ のハニカムセグメントを得た。次に、ハニカムフィルターの製造に用いた材料と同様の材料で、端面が市松模様状を呈するようにセルを端面において交互に目封止して乾燥させた後、大気雰囲気中約 $400^\circ\text{C}$ で脱脂し、その後Ar不活性雰囲気中約 $1450^\circ\text{C}$ で焼成して、Si結合SiCのハニカムセグメントを得た。

##### 【0057】

また、無機粒子としてSiC粉末、酸化物繊維としてアルミノシリケート質繊維、コロイド状酸化物として、シリカゾル水溶液及び粘土を混合し、水を加え、ミキサーを用いて30分間混練を行い、接合材を得た。

##### 【0058】

一方、表1に示す原料を表1に示す組成にて混合し、ミキサーを用いて10分間攪拌を行い中間層材を得た。なお、表1において、SiC1は平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、SiC2は平均粒径 $10\mu\text{m}$ のものを使用した。

##### 【0059】

表1に示す中間層材をハニカムセグメントの外壁4面にローラーにて塗布した後、接合材をその上から塗布し、16本のハニカムセグメントを直方体となるように接合した。これを直径 $143\text{mm}$ の円筒に加工して、外周部を接合材により被覆した後 $700^\circ\text{C}$ で熱処理を行い、中間層の特性の異なるハニカム構造体を得た。これらのハニカム構造体に触媒スラリーをウォッシュコートして焼付けを行って触媒を担持させた後、ディーゼルエンジンの排気管に取り付け、限界スート量の測定を行った。なお、この測定は、ハニカム構造体に所定量のスートが堆積した段階でスートを燃焼させた後ハニカム構造体の観察を行い、このスート量を段階的に増やしていき、ハニカム構造体にクラックが認められた堆積スート量を限界スート量とするものである。結果を表2に示す。

##### 【0060】

【 0 0 6 1 】

中間層材No.	SiC1 [質量%]	SiC2 [質量%]	珪酸カリウム30%水溶液 [質量%]	水 [質量%]
1	0	0	100	0
2	20	0	75	5
3	40	0	45	15
4	50	0	25	25
5	0	20	75	5
6	0	40	45	15

BEST AVAILABLE COPY

	ハニカム構造体No.	中間層材No.	0.5 $\mu\text{m}$ 以上の細孔容積 [体積%]	無機酸化物量 [質量%]	限界スート量 [g/L]
実施例1	1	1	5	100	11
実施例2	2	2	9	53	11
実施例3	3	3	15	25	10
実施例4	4	4	23	13	8
比較例1	5	5	30	53	7
比較例2	6	6	40	25	6
比較例3	7	なし	—	—	5

## 【 0 0 6 2 】

表2より、中間層における直径0.5  $\mu\text{m}$ 以上の細孔容積が中間層の全体積に対して25%以下であるである実施例1～4のハニカム構造体は、直径0.5  $\mu\text{m}$ 以上の細孔容積が25%より多い比較例1～3のハニカム構造体に比べ、大きな限界スート量を示し、耐久性が向上したことがわかる。また、中間層の無機酸化物の量が20質量%以上である実施例1～3のハニカム構造体は、その量が20質量%未満である実施例4のハニカム構造体に比較して限界スート量が更に向上した。これは、所定量以上の無機酸化物により中間

層と接合層との接着力が向上し、ハニカム構造体の耐久性が更に向上したためと考えられる。

#### 【産業上の利用可能性】

##### 【0063】

以上述べてきたように、本発明のハニカム構造体は、耐久性に優れ、DPF等のフィルタや触媒担体などに好適に用いることができる。特にDPFとして好適に用いることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0064】

【図1】図1(a)及び(b)は本発明のハニカム構造体の一実施形態を示す図であり、図1(a)は模式的な斜視図、図1(b)は模式的な平面図である。

【図2】図2は本発明に係るハニカムセグメントの一形態を示す模式的な斜視図である。

【図3】図3は図1(b)におけるIII部の模式的な拡大図である。

【図4】図4(a)は本発明のハニカム構造体の別の実施形態を示す模式的な斜視図であり、図4(b)は、図4(a)におけるIVb部の模式的な拡大図である。

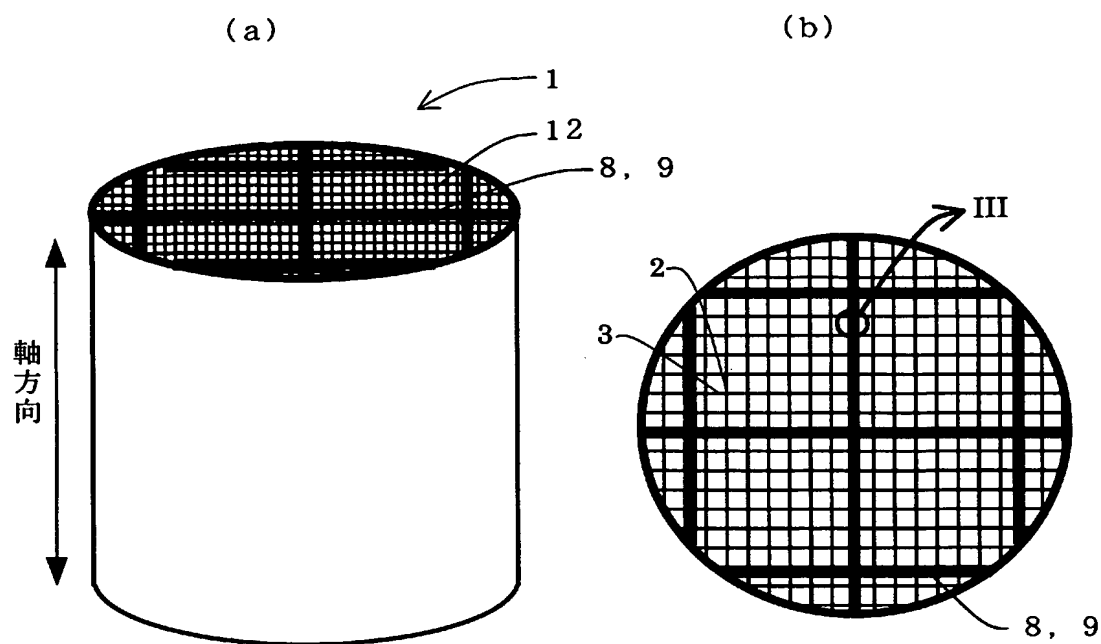
【図5】図5は従来のハニカム構造体の一部を示す模式的な拡大図である。

#### 【符号の説明】

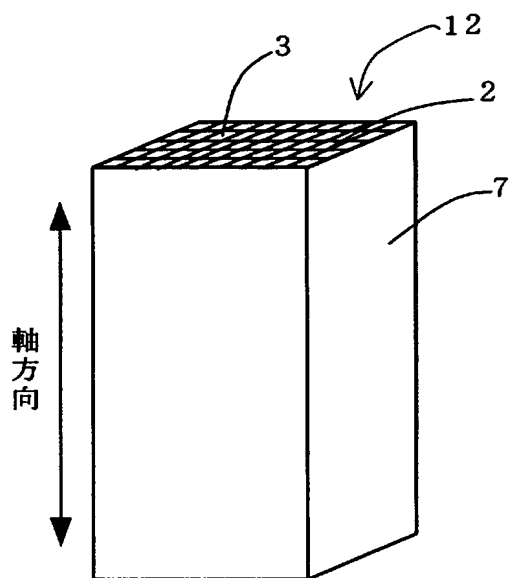
##### 【0065】

1…ハニカム構造体、2…隔壁、3、3a、3b…セル、7…外壁、8…接合層、9…中間層、10…触媒層、12…ハニカムセグメント、42…流入口側端面、44…流出口側端面、46、48…端面、71…外壁の内面、72…外壁の外面。

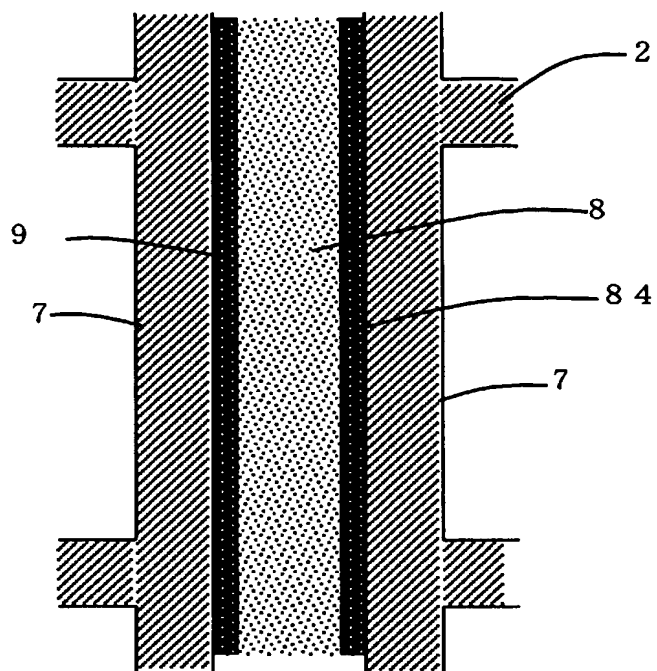
【 図 1 】



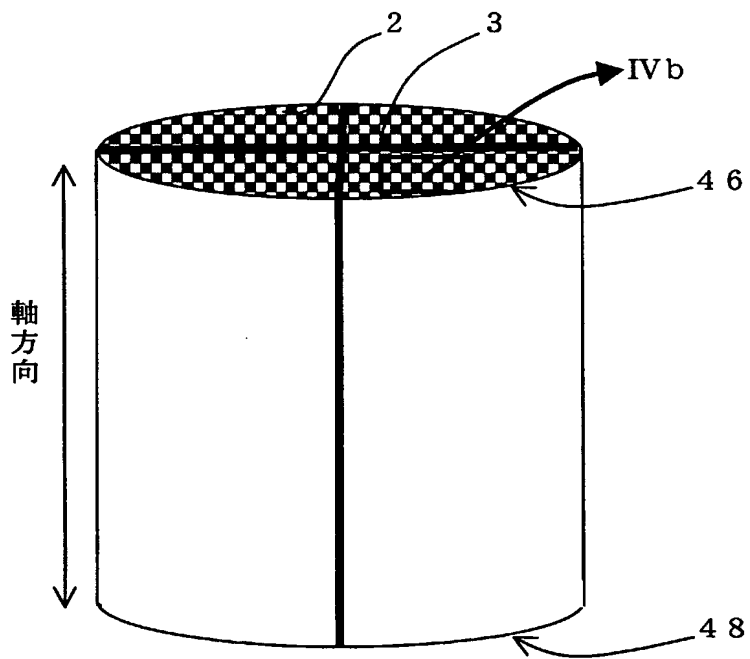
【 図 2 】



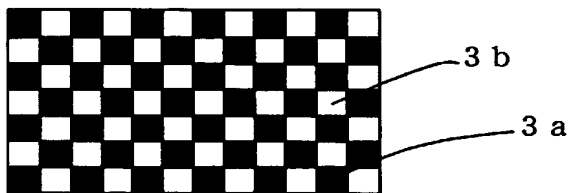
7



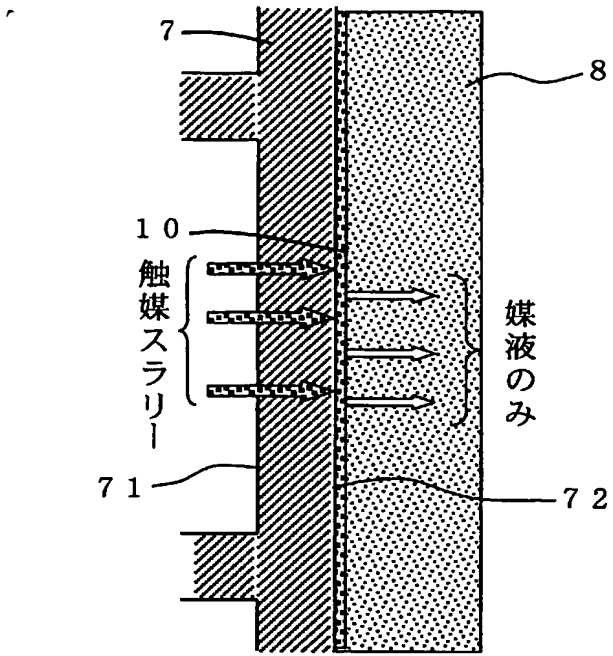
(a)



(b)







【要約】

【課題】 複数のハニカムセグメントを接合一体化したハニカム構造体において、耐久性が向上したハニカム構造体を提供する。

【解決手段】 外壁 7 と、外壁 7 の内側に配置された隔壁 2 と、隔壁 2 により仕切られ軸方向に貫通する複数のセル 3 とを有する複数のハニカムセグメント 1 2 ；複数のハニカムセグメント 1 2 間に配設され、ハニカムセグメント 1 2 を接合して一体化する接合層 8 ；及び接合層 8 とハニカムセグメント 1 2 との間に配設された中間層 9 ；を備えるハニカム構造体 1 を提供する。ハニカム構造体 1 は、中間層 9 において、直径 0 . 5  $\mu$  m 以上の細孔が中間層の全体積に対して 2 5 体積 % 以下である。

【選択図】 図 1

、 0 0 0 0 0 4 0 6 4  
19900824  
新規登録  
5 9 8 1 7 1 0 4 7

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号  
日本碍子株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/008049

International filing date: 27 April 2005 (27.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-135229  
Filing date: 30 April 2004 (30.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 09 June 2005 (09.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BEST AVAILABLE COPY

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 4 年 4 月 3 0 日

出 願 番 号

Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 1 3 5 2 2 9

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 3 5 2 2 9

出 願 人

Applicant(s):

日本碍子株式会社

2 0 0 5 年 5 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川

